

## 研究活動 ? . 物性理論グループ ?-4 ナノ構造物 性グループ

雑誌名	年次研究報告
巻	2014
ページ	161-169
発行年	2015-09
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00150490">http://hdl.handle.net/2241/00150490</a>

## VII-4 ナノ構造物性

### 1. メンバー

教授	岡田 晋
研究員	小鍋 哲、富田 陽子
学生	博士課程学生：6名、修士課程学生：5名、学群生：3名

### 2. 概要

ナノスケール構造を持つ物質においては、その物性は系のサイズ、表面(端)形状等に非常に大きく依存することが知られている。このことは、他方において、既存の物質においても、物質のサイズをナノメートルオーダーとし、その形状を制御することにより、新奇物性、新機能発現を誘起させることが可能であることを示唆している。実際、興味深い物性を示す種々のナノスケール炭素物質群の合成が近年盛んになされている。例えば、有限幅のグラファイト断片（グラファイトリボン）はその端形状に依存して、端を構成する原子にスピン分極が生じる事が知られている。さらに、このリボンを丸めた有限長さのナノチューブでは、そのチューブ直径に依存して、強磁性、反強磁性磁気秩序を示す事が我々の量子論に基づく全エネルギー計算から明らかになっている。また、チューブに5員環と8員環からなるトポロジカル欠陥を導入することにより、欠陥にそって分極電子が局在しチューブ軸にそって強磁性的秩序を発現する。

我々のグループでは、ナノサイズ炭素系（ナノチューブ、フラーレン、グラファイト）の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。

### 3. 研究成果

#### 【1】 ナノスケールの世界の土星： $C_{60}$ を包摂した環状ポリアレン分子の分子設計

ナノスケールのカーボン物質は、その構造に起因する、ナノスケールの内包、外接空隙を有している。これらの空隙は本質的に他のナノスケールを有する物質を取り込み、複合構造を形成することが可能となる。実際、ナノスケールの炭素チューブであるカーボンナノチューブ(CNT)は、その内側の直径1 nm程度の空隙にサッカーボール状の炭素分子 $C_{60}$ を内包することが可能であり、ナノスケールのサヤエンドウを形成する。この類似構造として、近年、長さが極端に短いCNT、すなわち環状の炭化水素分子（シクロパラフェニレン）の内側空隙に $C_{60}$ が包摂された分子の合成もなされている。ここでは、その類似構造として、六角形状に重合したビフェニル（フェニル基が2つ繋がったもの）の内側空隙に $C_{60}$ 分子を包摂させることにより、ナノスケール土星が構築することが可能であることを理論的に予言した(図1)。この分子は、これまでに合成されている

類似の分子とほぼ同程度、もしくはそれ以上のエネルギー的安定性を有していることが明らかになった。

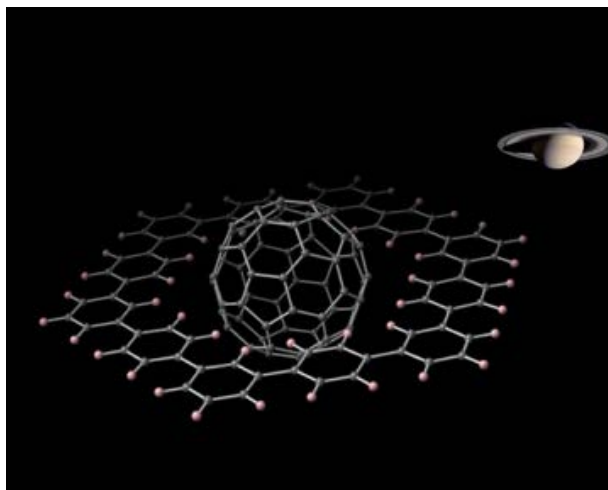


図 1: ナノスケール土星分子：C60 包摂環状ビフェニレンの構造

## 【2】トポロジカルな欠陥を有するグラフェンの物性解明

グラフェンは本質的に、その6員環ネットワークに非6員環、すなわちトポロジカルな欠陥を含むことが知られている。これらのトポロジカルな欠陥はフェルミレベル近傍の電子物性を大きく変調させることを我々はこれまでに示してきた。本年度、我々は、 $sp^2$ 炭素原子が多様な多角形炭化水素分子を形成することに着目し、トポロジカル欠陥を主体とする $sp^2$ 炭素シートの物質設計を行った。ここでは、4員環(シクロブタジエン)と8員環からなるネットワーク、5員環と12員環から構築される2次元シートの安定構造と電子物性を明らかにした。5員環ネットワークにおいては、その原子ネットワークに一切6員環を含まないにもかかわらず、フェルミレベル近傍において1対の線形分散バンドが発現することを示した。また

同時にフェルミレベルに平坦バンドが発現し、強磁性的な磁気秩序が発現することも示した(図2)。すなわち、ディラック電子系と強磁性的磁気秩序が共存する興味深い電子構造を有する系であり、この構造を用いた磁性と伝導特性を併せ持つ新奇なデバイスの材料となるこ

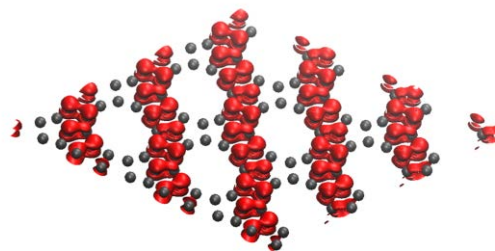
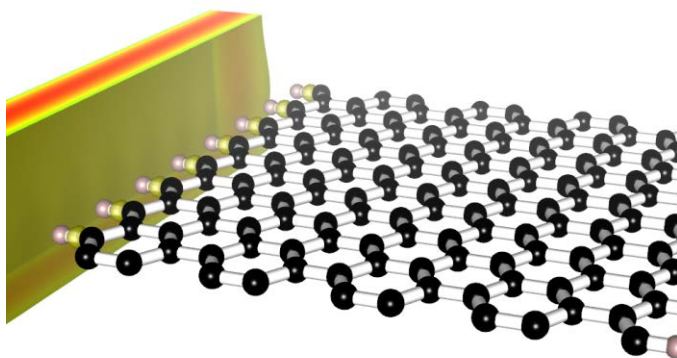


図 2 2次元5員環ネットワークのスピンドensity

とを示した。

### 【3】 グラフェンナノリボンへの電界によるキャリア注入の可能性

グラフェンナノリボンは、そのリボン端の原子ネットワーク形状に依存して、特異な電界応答を示すことが知られている。例えば、ジグザグ型の端を有するリボンでは、端近傍において、外部電界に対する過剰な遮蔽現象が発現し、外部電界に対して逆向きの電界が誘起される。ここでは、このようなグラフェンリボンの外側の真空領域に着目して、真空領域にその分布を有する、自由電子(NFE)状態の外部静電界応答特性を調べた。計算の結果、リボン端外に分布を有する NFE 状態は外部電界の印加にともない、速やかに低エネルギーシフトし、最終的にフェルミレベルと交差し、この状態への電子注入が実現できることが明らかになった(図3)。電子注入に要する外部電界の大きさは、グラフェンリボンの幅の逆数に依存し、リボンの端形状にはそれほど依存しないことが明らかになった。



### 【4】 欠陥を有する CNT の電界下での電子物性

カーボンナノチューブは次世代の半導体デバイスを構成する材料として、その形状、電子状態の観点から注目されている。とりわけ、インクジェット技術によるフレキシブル半導体のチャネル材としての応用が期待されている。一方、カーボンナノチューブは本質的にそのチューブ壁に原子欠陥を有することが容易に想像される。つまり、カーボンナノチューブを用いた半導体デバイスでは、このような欠陥を有するナノチューブの電界下での特性を明らかにする必要がある。ここでは、そのような欠陥を有する CNT の電界による電子／正孔注入に

ついて理論的に調べた。その結果、欠陥はナノチューブ内に内部電界を誘起し、そのために電荷注入に必要な外部電界が欠陥の向きに強く依存することが明らかになった（図4）。この結果は、ナノチューブを電子デバイス、特に半導体デバイスとして応用する際には欠陥の電極に対する相対的な配向の制御が必須となることを明らかにしたものである。

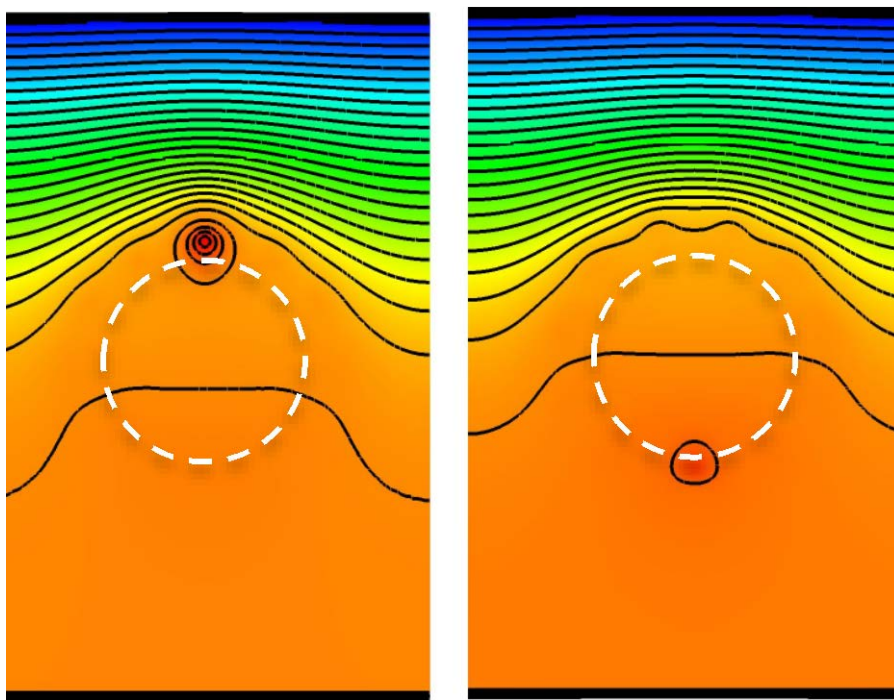


図4: 電界下での欠陥を有するCNTの周りの静電ポテンシャルの等高線。白点線がCNTの壁位置を表す。

## 【5】電界によるフラレン分子のスピ状態制御

C60 フラレンは比較的高い化学的反応性を有している。この性質を使うことにより、C60 をはじめとするフラレンは、分子や原子によりその表面の科学修飾を行うことが可能である。たとえば、C60 に5個の有機官能基（フェニル基やメチル基）が吸着させることによりバドミンントンのシャトルコック状の分子を合成することが可能である。さらに、5個の有機官能基を付加することにより、興味深いスピ物性を有するC60 誘導体の合成も報告されている。ここでは、C<sub>60</sub>に10個のメチル基(-CH<sub>3</sub>)がある原子サイトに選択的に化学吸着したフラレン十重付加体(デカメチルフラレン)に着目し、この分子が分子サイズの磁石となることから、その磁性状態を電場により制御出来るかどうかを調べた。そ

の結果、この分子の磁性状態は外部電場を印可することにより不安定化し、磁性状態の発現／消失を外部電場により制御が出来ることを示した。

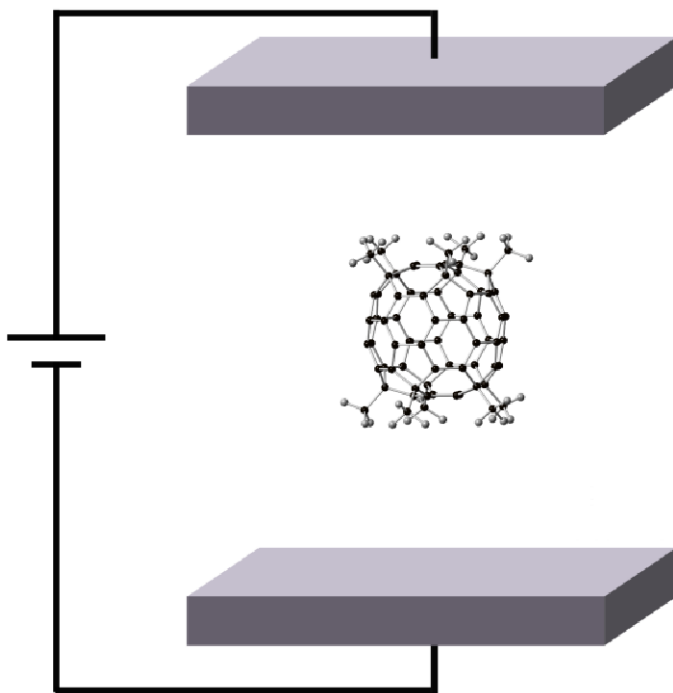


図5：電界下での十重付加体 C60 計算の構造モデル

#### 4. 学位論文

博士：

1. 實宝秀行：Fundamental properties of graphene hybrid structures (2015 年 3 月)

修士：

1. 木暮聖太：ナノカーボン複合構造体の物質設計と物性解明(2015 年 3 月)
2. 白川裕規：シリコン系絶縁膜中の格子欠陥の Si デバイスへの影響の理論的考察(2015 年 3 月)
3. 藤田弦暉：ナノ構造中における電子輸送の理論的研究(2015 年 3 月)

#### 5. 受賞、外部資金、知的財産権等

受賞等（賞の名称、受賞者名、タイトル、年月日）

1. 山中綾香、日本学術振興会・博士特別研究員（DC2）2015 年 4 月～
2. 丸山実那、日本学術振興会・博士特別研究員（DC2）2015 年 4 月～

外部資金（名称、氏名、代表・分担の別、採択年度、金額、課題名）

代表

1. 戦略的創造研究推進事業 CREST「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」（科学技術振興機構）（2009 年度～2014 年度）「計算科学によるグラファイト系材料の基礎物性解明とそのデバイス応用における設計指針の開発」（総額:82, 100 千円）
2. 科学研究費補助金 基盤研究(A)（文部科学省）（2013 年度～2016 年度）「ナノ炭素物質と無機半導体からなる複合構造におけるナノ界面物性の解明」（総額：35, 200 千円）
3. 科学研究費補助金 新学術研究（公募研究）（文部科学省）（2014 年度～2015 年度）「計算科学に基づく新奇原子層物質複合系の物性解明と物質設計」（総額：5, 300 千円）

## 6. 研究業績

### (1) 研究論文

1. M. Maruyama, K. Nakada, and S. Okada, “Energetics and electronic structures of polymerized cyclobutadiene” *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 035103 (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.035103)
2. N.-T. Cuong, M. Otani, and S. Okada, “Electrostatic modulation of electron-states in MoS<sub>2</sub>: First-principles Calculations”, *J. Phys.: Cond. Matt.* **26**, 135001 (2014). (DOI: 10.1088/0953-8984/26/13/135001)
3. J. Lin, O. Cretu, W. Zhou, K. Suenaga, D. Prasai, K. I. Bolotin, N.-T. Cuong, M. Otani, S. Okada, A. R. Lupini, J.-C. Idrobo, D. Caudel, A. Burger, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, “Flexible metallic nanowires with self-adaptive Ohmic contact to semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers” *Nature Nanotech.* **9**, 436 - 442 (2014). (DOI: 10.1038/nnano.2014.81)
4. M. Maruyama and S. Okada, “Two-dimensional sp<sup>2</sup> Carbon Networks of Fused Pentagons”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 06JD02 (2014). (doi: 10.7567/JJAP.53.06JD02)
5. A. Yamanaka and S. Okada, “Structural Dependence of Electronic Properties of Graphene Nanoribbons on an Electric Field”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 06JD05 (2014). (doi: 10.7567/JJAP.53.06JD05)

6. S. Kigure and S. Okada, "Energetics and Electronic Structures of C60 Included in [n]Cyclacene Molecules: Dynamical and Electronic Properties of C 60" , *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 06JD06 (2014). ( doi: 10.7567/JJAP.53.06JD06)
7. K. Nomura and S. Okada, "An anomalous dipole-dipole arrangement of water molecules encapsulated into C60 dimer", *Chem. Phys. Lett.* **608**, 351-354 (2014). (doi: 10.1016/j.cplett.2014.06.013)
8. K. Narita and S. Okada, "Spin-state tuning of decamethyl C60 by an external electric field", *Chem. Phys. Lett.* **614**, 10-14 (2014). (doi: 10.1016/j.cplett.2014.08.063)
9. S. Konabe and S. Okada, "Coulomb Interaction Effects on Optical Properties of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides", *Phys. Rev. B* **90**, 155304 (2014). (doi: 10.1103/PhysRevB.90.155304)
10. U Ishiyama, N.-T. Cuong, and S. Okada, "Electronic structures of carbon nanotubes with monovacancy under an electric field", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 115102 (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.115102)
11. S. Kigure, Y. Iizumi, T. Okazaki, and S. Okada, "Electronic and Geometric Structures of Carbon Nanotubes Encapsulating Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules", *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 124709 (2014). (DOI: 10.7566/JPSJ.83.124709)
12. A. Yamanaka and S. Okada, "Electron injection into nearly free electron states of graphene nanoribbons under a lateral electric field", *Appl. Phys. Express* **7**, 125103 (2014). (DOI: 10.7567/APEX.7.125103)
13. M. Shigeta, T. Endo, Y. Kondo, M. Uejima, S. Okada, K. Kaneko, and N. Nakashima "Latex Polymer/Super Growth-Single-Walled Carbon Nanotube Composite with High Electroconductivity Fabricated by Wet Processing", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 1343-1348 (2014).
14. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, Y. Yamauchi, J. P. Hill, T. Nishimura, K. Miyazawa, K. Wakabayashi, T. Kawai, S. Okada, and K. Ariga, "Nanoporous Carbon Tubes from Fullerene Crystals as the  $\pi$ -Electron Carbon Source", *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 951 - 955 (2015). (DOI: 10.1002/anie.201408856)



15. M. Shigeta, K. Kamiya, M. Uejima, and S. Okada, "Dispersion of CNT in Organic Solvent by Commercial Polymers with Ethylene Chains: Experimental and Theoretical Studies", *Jpn. J. App. Phys.* **54**, 035101 (2015). (DOI: 10.7567/JJAP.54.035101)
16. H. Jippo, M. Ohfuchi, and S. Okada, "Electronic transport properties of 10 nm graphene channel between Au electrodes", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **13**, 54-58 (2015). (DOI: 10.1380/ejssnt.2015.54)
17. S. Kigure, H. Omachi, H. Shinohara, and S. Okada, "Nano-Saturn: Energetics of the Inclusion Process of C60 into Cyclohexabiphenylene", *J. Phys. Chem. C* **119**, 8931-8936 (2015). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00449).

## (2) 招待講演

1. 岡田 晋, "複合構造形成によるグラフェン系材料の物性制御", 応物 Si テクノロジー分科会講演会「グラフェンナノ構造の革新的デバイスへの展開」, 産業技術総合研究所, つくば市, 2014 年 5 月 23 日
2. Satoru Konabe, "Theory of high efficiency photoelectric conversion in carbon nanotubes", The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference, (INEC2014), (北海道大学) 2014 年 7 月 28 日-31 日

## (3) 国際会議発表

1. A. Yamanaka and S. Okada, "Electronic Properties of Graphene under an Electric Field", International Conference of Synthetic Metals, June 30 - July 5 (2014), Turku.
2. M. Maruyama and S. Okada, "Two-dimensional sp<sup>2</sup> carbon network consisting of fused pentagons", International Conference of Synthetic Metals, June 30 - July 5 (2014), Turku.
3. S. Kigure and S. Okada, "Energetics and Electronic Structures of CNT Encapsulating PAH Molecules", International Conference of Synthetic Metals, June 30 - July 5 (2014), Turku.
4. H. Jippo, S. Okada, and M. Ohfuchi, "First-principles electronic transport calculations of graphene with metal electrodes", The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, November, 2-6, (2014).
5. A. Yamanaka and S. Okada, "Energetics and Electronic Structure of Graphene Nanoribbons under an Electric Field", MNC2014, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, November 5-7 (2014).

6. U Ishiyama and S. Okada, "Threshold Voltage Variation for Charge Accumulation in CNT Due to the Monatomic Defect Arrangement", MNC2014, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, November 5-7 (2014).
7. S. Kigure and S. Okada, "Nano-Saturn : Theoretical Design of New C60 Inclusion Compounds" MNC2014, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, November 5-7 (2014).
8. M. Maruyama and S. Okada, "Geometric and Electronic Structures of Polymerized C32 Fullerene", MNC2014, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, November 5-7 (2014).
9. S. Konabe and S. Okada, "Nonlinear Optical Properties of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides", MNC2014, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, November 5-7 (2014).
10. K. Narita and S. Okada, "Spin-State Tuning of Decamethyl C60 by an Electric Field", MNC2014, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, November 5-7 (2014).
11. H. Jippo, S. Okada, and M. Ohfuchi, "First-Principles Study on the Contact Problem of 10 nm Graphene Channel Devices", MNC2014, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, November 5-7 (2014).
12. K. Narita and S. Okada, "Spin-state Tuning of Decamethyl C60 by an Electric Field", International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures (FON '14), Miraikan, Tokyo, November 26-28 (2014).
13. U Ishiyama and S. Okada, "Electronic structure of carbon nanotubes with monovacancy under an electric field", International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures (FON '14), Miraikan, Tokyo, November 26-28 (2014).
14. A. Yamanaka and S. Okada, "Electronic Properties of Graphene under an Electric Field", International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design, Univ. Tokyo, Tokyo, December 1-3 (2014).
15. M. Maruyama and S. Okada, "Electronic Structures of Two-dimensional sp<sup>2</sup> Carbon Networks of Fused Pentagon Trimers", International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design, Univ. Tokyo, Tokyo, December 1-3 (2014).
16. S. Konabe and S. Okada, "Exciton many-body physics in carbon nanotubes", International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design, Univ. Tokyo, Tokyo, December 1-3 (2014).